

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-064275

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl.

G01N 27/416

(21)Application number : 09-252568

(71)Applicant : HIKARI BERUKOMU:KK

(22)Date of filing : 14.08.1997

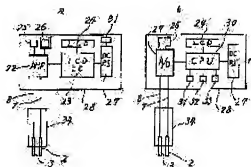
(72)Inventor : SUZUMOTO MITSUNORI
OTOMO YOSHITAKA

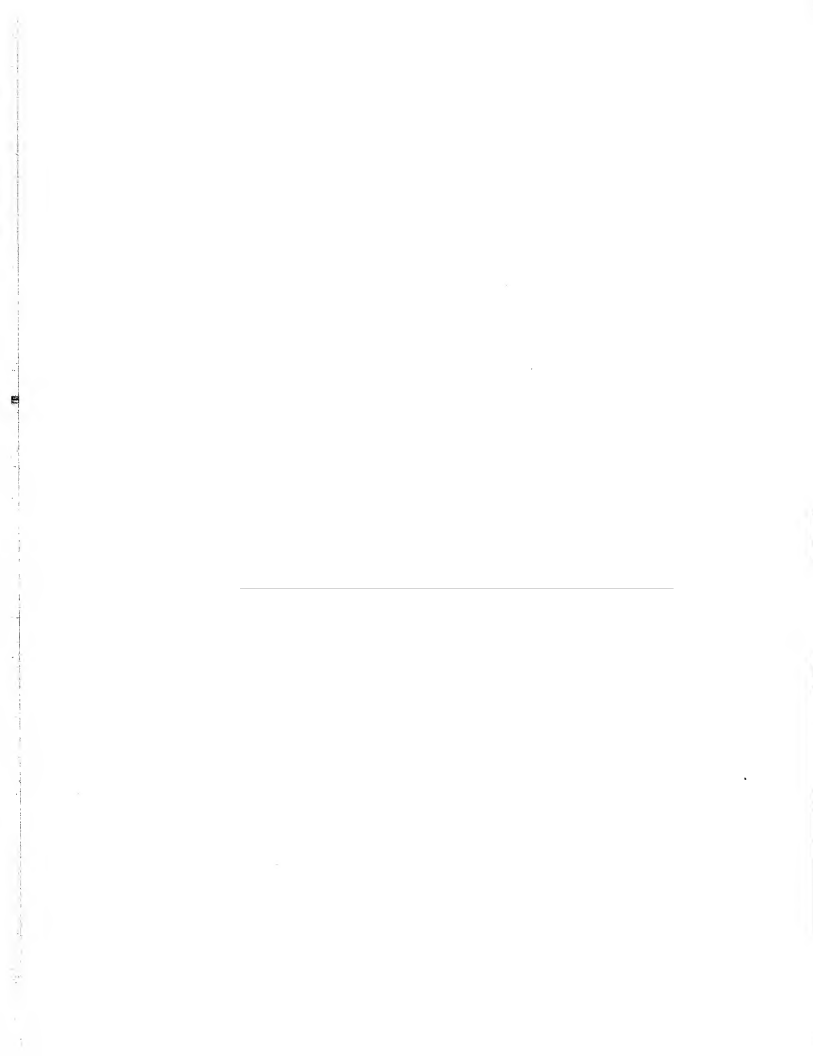
(54) OXIDATION-REDUCTION POTENTIAL MEASURING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To shorten measuring time by modeling an electric circuit of an electrode reaction and providing additional circuits for speeding up reaction rates in an aqueous solution of an electrode potential.

SOLUTION: The combined potential output between a working electrode 3 and a reference electrode 2 is directly connected to a liquid crystal display circuit 23 and a liquid crystal 24 via a differential amplifier 22. A compensating circuit 26 with a manual switch to impress a reduction potential among a bias potential adjusting circuit 25 to offset a bias potential equivalent to the standard single-electrode potential of the reference electrode 2, the working electrode 3, and the reference electrode 2 is provided. In the case of using a microcomputer, this device is constituted of a CPU 30 to sample input signals from an A/D converting circuit 29, a liquid crystal 24, an automatic start switch 32, a start/stop switch 33, etc. The automatic start switch 32 is a switch for sampling signals induced in the initial stage of the immersion of the reference electrode 2 and the working electrode 3 into a sample liquid.





(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-64275

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 1 N 27/416

G 0 1 N 27/46

3 4 1 Z

3 5 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数3 書面 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-252568

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月14日

(71) 出願人 597107940

有限会社光ベルコム

神奈川県逗子市沼間3-31-8

(72) 発明者 鈴木 光則

神奈川県逗子市沼間3-31-8

(72) 発明者 大友 慶孝

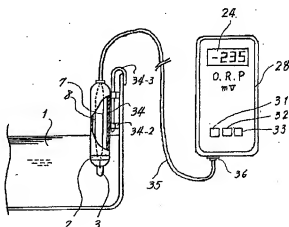
神奈川県藤沢市辻堂東海岸1丁目4番21号

(54) 【発明の名称】 酸化還元電位測定装置

(57) 【要約】

【課題】 生活用水の酸化還元電位を測定するにあたって、従来の基準液内蔵のガラス管を用いた酸化還元電位測定装置は持ち運びや取り扱い上不便である。また、このような欠点がない異種の固体金属だけを使った装置に於いても測定誤差が多い。また、いずれの装置に於いても測定に時間を要することが欠点である。

【解決手段】 本発明は固体金属を二つの電極の電極材料とするあらゆる水溶液内の電極反応のモデルを電気的等価回路に表すことにより被測定水溶液の酸化還元電位と電極間電位との関係を定量化出来ることを示し、作用極側の酸化還元電位の測定に先だって随時または間欠的に作用極側に還元電圧乃至還元電流を印加して電極表面を一時的に還元状態に置くことによって、被測定水溶液の酸化還元電位を迅速にかつ安定に測定出来る手段を提案した。またその原理に基いた簡易な補償回路や補償電極を提案し、自動データサンプリング機能との組み合わせによる軽量小型で取り扱い簡便な酸化還元電位測定装置システムを実現した。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】白金または白金メッキを施した金属を用作用電極とし、白金よりイオン化傾向の大きい金属またはこれらの合金から成る金属を参照電極とし、被測定水溶液に浸漬した作用電極と参照電極間に誘起する電位を E_t とすると、次式を満足する電位 E_m を E_t に対して継続的に作用電極を陰極として、随時、または断続的に印加することを特徴とする酸化還元電位測定装置。

$$E_t + E_m \geq 0$$

【請求項 2】白金または白金メッキを施した金属を用作用電極とし、白金よりイオン化傾向の大きい金属またはこれらの合金から成る金属を参照電極とし、被測定水溶液もしくは任意の水溶液に於いて作用電極に対して随時、または断続的に負の電流を供給する他の金属電極を具備することを特徴とする酸化還元電位測定装置。

【請求項 3】請求項 1、2 に於ける経時的スイッチング動作を電源投入時、電極浸漬時、観測値リセット時または被測定水溶液の酸化還元電位の変動時を始点として、電気的、機械的に自動化したことを特徴とする酸化還元電位測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、飲料水、工業用水、薬液、ヒトや動物の体液や果物、野菜等の自然、人工環境下における全ゆる水や水溶液を対象としてその酸化還元電位を簡易に測定する装置に関する。PHメータによる水素イオン濃度の情報に加えて飲料水、工業用水の安全性の判定基準として、また薬液の定性分析や食品、土壌、生体等固有の酸化還元力を計る指標となる。

【0002】

【従来の技術】飲料や工業用に適する水を得る目的で河川の水を酸化処理する過程において水の酸化還元電位の測定を行うが、その測定方法は基準液を内蔵した標準水素電極と白金電極を対電極とする酸化還元電位測定器を用いるものである。また薬液の試験等に於いてもこの種の測定器が用いられる。すなわち従来の酸化還元電位測定器は主として工業設備用や実験室用であって、これを取り扱うには専門的知識を必要とする精密測定器として、取り扱いの簡便性や低価格を問われることは余り無かったと言える。一方近年の地球規模の大気や河川の汚染が進み一般家庭に於ける安全な飲料水の確保に対する関心が高まり、水質評価の基準として汚染物質の残留濃度やPH値を適正値に保つことの意義が充分に認識されるようになっていった。飲料水の酸化還元電位については、プラスの高電位を示すものは人体に不適とされ、いわゆる還元水が飲料水として普及するようになった。また食品の酸化還元電位による評価（例えば平成6年特許願第298842）や人体の健康管理の指標として体液の酸化還元電位の検知の有効性（例えば平成8年特許願第320662）についての知見や提案は既に実用化の

段階にある。これらの分野に用いられる酸化還元電位測定器は主として前述の如く基準液を内蔵した標準水素電極と白金電極を対電極とする酸化還元電位測定器である。液体使用の不便さを避けるために一部には標準水素電極に置き換えて金属電極を用いた装置が使われているが、酸化還元電位測定の精度の不安定性によって十分に普及するに至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】家庭の飲料水や風呂水、洗濯水等の生活用水の酸化還元電位を手軽に測定するには壊れやすいガラス管や封入の難しい液体を用いた従来の酸化還元電位測定器では不適当である。この難点を避けるために異種の金属電極対を用いた酸化還元電位測定器が一部に使われている。しかし金属電極対を用いた酸化還元電位測定器の問題点は金属電極の電極電位の不安定性と反応速度の違いなどがあげられる。電極電位の不安定性は電極として使用される金属と被測定水溶液との反応の不安定性に拠るものである。すなわち図1、1-a、1-bに従って金属電極対を用いた酸化還元電位測定器の原理を示すと、被測定水溶液1に浸漬した参照電極金属2と作用電極金属3との間に発生する起電力 E_{t4} は参照電極側に発生する標準電極電位 E_{m05} と作用電極側に発生する被測定水溶液の酸化還元電位 E_{red6} の和となり、この起電力は両電極に接続したリード線7、8によって電圧計9に導かれる。なお E_{red} は水溶液の電位を基準としてここでは向きがマイナスの場合である。10、11は両電極の水溶液1との接触面である。12は水溶液の電気抵抗である。ここで参照電極の標準電極電位 E_{m0} を既知とすれば検知される起電力 E_t と E_{m0} の差が求まる被測定水溶液の酸化還元電位 E_{red} となる。すなわち

$$E_{red} = E_t - E_{m0} \quad \dots (1)$$

【0004】ところが実際には定数であるべき参照電極電位 E_{m0} は水溶液のPH値や金属イオン濃度によって変化する。また参照電極側には標準電極電位以外に水溶液の酸化還元電位 E_{red} の成分も加ざれ、誤差の原因となる。イオン溶解を必要条件とする参照電極の金属材料2は水溶液の性質によっては金属表面に酸化化合物や酸化還元化合物が生成し電極電位が変化する。図2はこれらの誤差要因を電気的等価回路モデルで示したものである。作用電極3に誘起される酸化還元電位は参照電極側と同様に白金表面に形成される酸化化合物や水酸化化合物皮膜の影響を受けるが、これを容量性の二重層 C_{p13} の帯電電位として表わすことが可能である。すなわち、測定に際して電極を水溶液に浸してから安定した平衡電位を示すまでは表面皮膜容量の形成、消滅に相当する時間を要する。ここで、 R_{p14} 、 R_{ed15} は C_{p16} 、 E_{red} に付帯する直列抵抗である。 C_{m16} 、 R_{m17} は参照電極側の容量およびそれに付帯する直列抵抗である。作用電極の標準単極電位を E_{p018} 、参照

電極の標準単極電位を E_{m05} で表し、それぞれの抵抗成分を R_{p019} 、 R_{m020} とする。電位 E_{im21} は参照電極の金属イオンの溶解濃度で定まるネルンスト電位である。本発明者らの観測によれば一例として静止状態でマイナス100ミリボルトの還元電位を示す水溶液においては電極の浸漬時から電位平衡時まで約10秒から80秒の時間がかかっている。この時間は電極の表面積や水溶液の導電率等によって影響を受けるが、主として浸漬前に白金表面に形成されている水酸化化合物皮膜の消滅に要する時間と考えられる。一方酸化還元電位が低い水溶液に浸漬後に酸化還元電位の高い水溶液に浸漬したときの電位平衡までの時間は数秒から10秒以内である。すなわち、測定前後の水溶液の酸化還元電位の値によって安定な測定値を得るに要する時間が変化する。このように正確な酸化還元電位を得るのに分単位の時間を要する場合が見受けられることは簡便な酸化還元電位測定器の特性として満足なものとは云えない。本発明は金属電極のみで構成された酸化還元電位測定装置の欠点を克服し測定精度の向上と測定時間の短縮化を計ることを意図するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の原理を図3において説明する。図3-aは図2の回路モデルを簡易化し、溶液に浸漬中の金属電極間の電位と金属表面の荷電状態を示す等価回路である。初期値から定常値までの出力電圧に関する時間応答特性は図2の回路モデルを直接に用いられなければならない。但し図2の回路に於いて白金電極の標準電極電位 E_{p0} を零とするか、直列抵抗 R_{p0} を大きいものとしてこれ等を無視する。また電極反応の物理モデルとの対応が必ずしも明確とは言えないが電極容量 C_p 、 C_m の直列抵抗成分 R_p 、 R_m は R_{red} に対して無視出来るほど小さいと仮定することが計算の煩雑さを避け、実際の現象を理解する上で便利である。ここでは水溶液の酸化還元電位 E_{red} は図2と異なりプラス電位としている。また、参照電極電位もプラス電位としている。図3-bはプラス電位からマイナス電位に水溶液の酸化還元電位 E_{red} が急変したときの回路内の電荷の状態すなわち作用電極表面の酸化状態を示したもので、この場合には電極表面内の閉回路で表面電荷の拡散が行われるので電位の安定値を得るのに長時間かかることを意味している。

【0006】図3-cには、図3-bの回路に作用電極側を陰極とする電位 E_m を直列に印加したもので本発明の基本を成す回路構成図である。ここで

$$E_t + E_m \geq 0 \quad \cdots (2)$$

とすることによって回路に作用電極をカソードとする電流が流れ、電極表面の還元を加速する。なお、 E_t 、 E_m の符号はいずれも参照電極を基準として表している。式(2)の E_t は被測定水溶液の酸化還元電位 E_{red} と参照電極の標準単極電位 E_{m0} の和を表し、測定対象

によって正負いずれにも変化するの、 E_t が零または負の値を示すときに正の電圧を印加すればよい。しかし、対象水溶液の酸化還元電位の負側の測定範囲を限定すれば、式(3)で与えられる一定電位 E_m を印加することで全ての被測定水溶液に対して式(2)を満足する。

$$E_m = (E_{red} - E_{m0}) \quad \cdots (3)$$

但し $(E_{red} - E_{m0})$ は酸化還元電位の負側の測定下限電位である。

10 図3-cの回路による測定時間の短縮効果を示したのが、図4の酸化還元電位/時間特性である。図中の $E_{red}(A)$ は通常の測定による酸化還元電位の時間応答特性であり、 $E_{red}(B)$ は式(3)に基づく電位 E_m を印加したときの特性である。通常の測定では初期値のプラス400ミリボルトから被測定水溶液の酸化還元電位 E_{red2} のマイナス200ミリボルトに達するまでの時間が約80秒要しているのに対して本発明の電位印加方式によれば、10秒以下の時間に短縮している。印加電位 E_m の値および印加時間はそれぞれ800ミリボルトおよび3秒である。ここでは印加のタイミングを金属電極の被測定水溶液への浸漬と同時にしたが浸漬後に間歇的に印加しても同様の効果が得られる。

【0007】作用電極に印加される負の電圧はかならずしも外部回路から得る必要はなく、被測定水溶液に浸漬した他の金属電極、特に負の標準単極電位を有する金属電極を作用電極に接続することによって作用電極を還元することが出来る。例えば図3-aに於いて E_{m0} が負であって E_{red} より大なるとき、回路を短絡することによって参照電極をアノードとし作用電極をカソードとすることが出来る。しかし一般に腐食に強いとされる金属は正なり小さな負の標準単極電位を有し、腐食に弱い金属は大きな負の標準単極電位を有する。耐腐食性の見地から参照電極に負の標準単極電位を有する金属電極を用いることは望ましくないのでアノード電極として他の交換可能な負の標準単極電位を有する金属電極を用いることが推奨される。

【0008】本発明の目的とする酸化還元電位測定の基本的な操作として、金属電極が被測定水溶液に浸漬中もしくは浸漬直後に回路に所用の電圧を印加するためのスイッチング機能を設けることが必要とされるが、これを手動で行うだけでなく自動化することが望ましい。スイッチング動作のトリガ入力として回路電源のオンオフ信号、リセット信号が挙げられる。しかし被測定水溶液の酸化還元電位は場所により、また時間により、また変わることがあるので経時的な観測電位の変動に対応して随時電圧を印加する操作を自動化する。自動化のトリガ入力として一定時間々隔の外部入力信号または観測電位の急激な変動値自身を用いることが出来る。観測電位の急激な変動は電極の浸漬前後または浸漬中の電極を揺動することによっても発生するので電位変動の微分値がある値

以上を設定してこれを検知し、トリガ入力とする。

【0009】

【発明の実施の形態】図5に本発明の回路から成るシステム構成の実施例を示す。図5-aは作用、参照電極間の合成電位出力を差動アンプ2を通して直接に液晶表示回路23、液晶24に接続する酸化還元電位測定装置である。参照電極の標準半電位に相当するバイアス電位をオフセットするバイアス電位調整回路25と作用、参照電極間に還元電位を印加する手動スイッチを具備した補償回路26が設けられている。27はシャーシ内蔵の直流電源、28は本体シャーシである。図5-bはマイクロコンピュータを用いたものでアナログ/デジタル変換回路29からの入力信号のサンプリング、演算処理を行う中央処理装置30と液晶表示部24、直流電源27、電源オン/オフスイッチ31、自動スタートスイッチ32、スタート/ストップスイッチ33で構成される。自動スタートスイッチ32は電極2、3の試料液1への浸漬初期に誘起される信号を自動サンプリングするためのスイッチである。酸化還元電位の測定目的には複数の試料の比較値を採取する場合と単一試料の経時変化値を長時間観測する場合があり、前者はデータの採取時間を短くする必要性が高いのに対して、後者は低いと考えられる。この二つの測定モードに対応してスイッチ32、33を適宜選択する。

【0010】

【実施例】本発明に係る実施例を図6について述べる。参照電極2は亜鉛、チタン、銅、銀、銀またはそれらの合金を主材料とする板で、円筒状のプラスチック筐体34に同心状に取り付けられている。作用電極3は白金メッキされたチタン棒を材料とし筐体34の端部中央に取り付けられ電極2とは一定の間隙を保ち試料液との浸漬時を除いて充分な電気的絶縁性を有するようになっている。両電極は筐体内をリード線4、5を経てリードケーブル35、ケーブルコネクタ36により本体シャーシ28に接続している。液晶表示部24は正負999ミリボルトの範囲で3桁表示する。自動スタートスイッチ32は電極2、3の試料液1への浸漬初期に誘起される信号を自動サンプリングしスタートの検知と還元電位の印加を行い検出した酸化還元電位の安定化を待って電位値をホールドする。スタート/ストップスイッチ33は観測スタートとサンプリングデータの保持の操作を手動で行うためのスイッチである。電極筐体スベサ34-2、及び電極筐体フック34-3は筐体34と容器37の着脱を容易にするためである。

【0011】図8は本発明に係る作用参照電極以外の金属電極2-2を付加し、作用電極に対して随時還元電圧を印加することを意図した補償電極の配置構造例を示したものである。例えば補償電極金属2-2を銅とすると、作用電極である白金電極3を電極2-2と短絡することによって前述の(2)式を満たす限り作用電極に選

元電流を流すことが出来る。また補償電極金属2-2を白金とすれば、白金電極3と電極2-2の間に僅かの電圧を外部から印加することによって(2)式の条件に拘わらず還元作用を生ずることが出来る。

【発明の効果】上述内容および図面にて説明した如く本発明の目的は小形軽量で取り扱いが簡単な固体金属からなり、従来問題とされた測定精度の向上と測定時間の短縮を計った酸化還元電位測定装置を提供することにある。すなわち、電極反応の電気回路モデル化によって、電極電位の水溶液中における反応速度を早めるための付加回路を考案し、測定時間を従来の装置に比較して半分乃至10分の1に短縮した。また被測定液の酸化還元電位の変動や誤差要因を明確にすることにより、誤差の少ない金属材料と金属材料固有のパラメータの選定を行うことが出来た。本発明によって、大型施設や試験研究設備に限らず一般家庭に常備したり、個人の携帯用として軽量で取り扱いが簡単な、安価にして信頼性の高い酸化還元電位測定装置が得られ、各種の飲料水や生活用水、土壌、食物、生体の体液等の身近な物質の酸化還元力を随時計測し、健康生活に資することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1-aは異種金属を用いた酸化還元電位測定装置の構成図である。図1-bはそれの基本的な電気的等価回路である。

【図2】本発明の原理に係る水溶液中に於ける全ゆる異種金属の電極反応と酸化還元電位を表す電気的等価回路モデルを表す。

【図3】図3-aは図2の回路モデルの電極反応の初期における時間応答を与える等価回路図である。図3-bは還元電流を示す等価回路図である。図3-cは本発明に係る補償回路の基本構成図である。

【図4】本発明になる酸化還元電位測定装置の測定電位の時間応答特性を、従来装置のものと対比したものである。

【図5】図5-aは本発明の一実施例の電気回路ブロック図である。図5-bは同じく本発明に係る自動化及び自動演算機能を内蔵する回路の基本構成図である。

【図6】本発明の電極部筐体、回路、液晶表示部、制御スイッチ部、本体筐体部の測定状態における外観図である。

【図7】本発明に係る補償電極の基本回路構成図である。

【符号の説明】

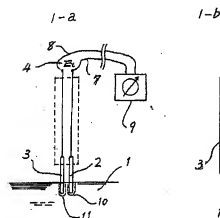
- 1 被測定水溶液
- 2 参照電極
- 2-2 補償電極
- 3 作用電極
- 4 電極間電位
- 5 参照電極電位
- 6 作用電極電位

- 7 参照電極側リード線
8 作用電極側リード線
9 電圧計
10 参照電極接触面
11 作用電極接触面
12 水溶液の抵抗
13 作用電極仮想容量
14 作用電極仮想容量の直列抵抗
15 作用電極電位の直列抵抗
16 参照電極仮想容量
17 参照電極仮想容量の直列抵抗
18 作用電極の標準単極電位
19 作用電極の標準単極電位の直列抵抗
20 参照電極の標準単極電位
21 参照電極の金属イオンのネルンスト電位
22 差動アンプ
23 液晶駆動回路

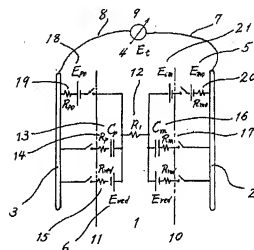
- * 24 液晶
25 参照電極の単極電位オフセット調整回路。
26 還元電位補償回路
27 直流電源
28 筐体
29 アナログ/デジタル変換回路
30 CPU装置
31 電源オン/オフスイッチ
32 自動スタートスイッチ
33 スタートストップスイッチ
34 電極筐体
34-2 電極筐体スペース
34-3 電極筐体フック
35 接続ケーブル
36 ケーブルコネクタ
37 スイッチボックス

*

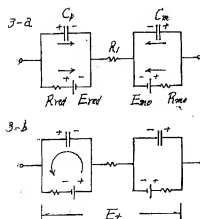
【図1】



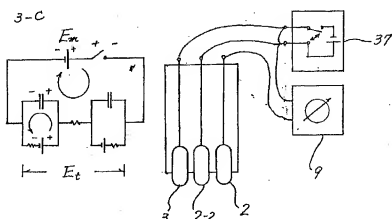
【図2】



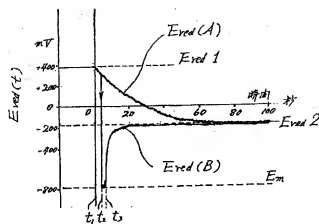
【図3】



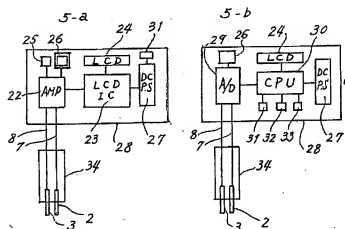
【図7】



【図4】



【図5】



【図6】

